

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-242833

(43) 公開日 平成7年(1995)9月19日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 101/00	L S Y			
B 0 5 D 7/14				
	7/24	3 0 2	7717-4D	
C 0 8 K 3/36	K A H			
C 0 9 D 5/00	P P T			

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-37059

(22) 出願日 平成6年(1994)3月8日

(71) 出願人 000229597

日本パーカライジング株式会社
東京都中央区日本橋1丁目15番1号

(72) 発明者 森田 良治
東京都中央区日本橋1丁目15番1号 日本
パーカライジング株式会社内

(72) 発明者 木下 康弘
東京都中央区日本橋1丁目15番1号 日本
パーカライジング株式会社内

(74) 代理人 弁理士 石田 敬 (外3名)

(54) 【発明の名称】 耐食性及び耐溶剤性に優れた水系塗料組成物

(57) 【要約】

【目的】 優れた耐食性と耐溶剤性を有する塗膜を金属材料上に形成する水系塗料組成物を提供する。

【構成】 (a) 分子量200~5000の少なくとも1つの側鎖と、分子量が1000以上の主骨格鎖とからなり、かつ(主骨格鎖の分子量)/(側鎖の合計分子量)比が5以下である、水溶性又は水分散性のウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂及びアクリル樹脂から選ばれる1種又は2種以上の樹脂成分と、(b) 硬化剤成分と、(c) シリカ成分とを含み、全固形分重量〔a+b+c〕に対する成分(a)および(b)の固形分重量〔a+b〕の割合が50~97%であり、全固形分重量〔a+b+c〕に対する成分(c)の固形分重量〔c〕の割合が3~50%であることを特徴とし、優れた耐食性及び耐溶剤性を有する塗膜を形成する水系塗料組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 水溶性又は水分散性のウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、およびアクリル樹脂から選ばれた少なくとも1種以上からなる樹脂成分と、

(b) 少なくとも1種の樹脂成分用硬化剤からなる硬化剤成分と、および(c) シリカからなる無機成分と、を含み、

前記樹脂成分(a)の各樹脂の分子が、(i) 1000以上の分子量を有する主骨格鎖と、(ii) この主骨格鎖に結合し、かつ200~5000の分子量を有する1個以上の側鎖と、からなり、

前記主骨格鎖の分子量 $[M_{11}]$ の、前記側鎖の分子量の合計値 $[M_{111}]$ に対する比 $[M_{11}] / [M_{111}]$ が5以下であり、

前記樹脂成分(a)および前記硬化剤成分(b)の合計固形分重量 $[a+b]$ の、前記成分(a)、(b)および(c)の合計固形分重量 $[a+b+c]$ に対する含有率 $[a+b] / [a+b+c]$ が50~97%であり、

前記無機成分(c)の固形分重量 $[c]$ の、前記成分(a)、(b)および(c)の合計固形分重量 $[a+b+c]$ に対する含有率 $[c] / [a+b+c]$ が3~50%である、ことを特徴とする、耐食性及び耐溶剤性に優れた水系塗料組成物。

【請求項2】 前記樹脂成分(a)の各樹脂分子の側鎖のそれぞれがエポキシ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、およびイソシアネート基から選ばれた1種を有する、請求項1に記載の水系塗料組成物。

【請求項3】 前記硬化剤成分(b)が水分散性、又は水溶性の多官能性のエポキシ樹脂およびイソシアネート化合物から選ばれた少なくとも1種を含む、請求項1に記載の水系塗料組成物。

【請求項4】 前記無機成分(c)中のシリカが、3~30nmの平均粒径を有する微粉末である、請求項1に記載の水系塗料組成物。

【請求項5】 前記成分(a)、(b)および(c)に加えて、さらに、0又は30以下のケン化価を有する1種以上のポリオレフィンワックスを含む潤滑剤成分(d)を含み、前記潤滑剤成分(d)の固形分重量 $[d]$ の、前記成分(a)、(b)および(c)の合計固形分重量 $[a+b+c]$ に対する含有率が1~30%である、請求項1に記載の水系塗料組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は耐食性(防食性)及び耐溶剤性に優れた水系塗料組成物に関するものである。さらに詳しく述べるならば、本発明は、金属材料の表面に、耐食性及び耐溶剤性に優れた塗装皮膜を形成する水系塗料組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、亜鉛や亜鉛系合金メッキ鋼板の表面にクロメート処理を施し、更にその上に有機樹脂皮膜を形成被覆することにより得られる、優れた耐食性を有する機能性表面処理鋼板が、開発され広く使用されている。

【0003】この機能性表面処理鋼板に係る従来の技術として、(1)特開平03-57639号、(2)特開平04-6280号、(3)特開昭62-152578号、(4)特開昭63-99938号、(5)特開平03-17189号、及び(6)特開平04-28878号に下記の技術が開示されている。

【0004】(1)特開平03-57639号は、ウレタン変性ビスフェノールA型エポキシ樹脂のエポキシ基にアルカノールアミンを付加して得られた樹脂組成物にシリカを配合した塗料組成物に関するものである。この塗料組成物を用いて得られた皮膜は、耐食性及び塗膜密着性に優れているが、本発明が目的としている高耐溶剤性については不満足なものであった。

【0005】(2)特開平04-6280号には亜鉛系メッキ鋼板の表面にクロメート処理を施し、更にその上に有機皮膜(エポキシ系、ウレタン系、アクリル系等の樹脂)を形成させる方法が開示されている。しかしこの成分系で得られた皮膜では、本発明が目的としている高耐食性については不満足なものであった。

【0006】(3)特開昭62-152578号にはカルボキシル化ポリオレフィン系樹脂-エポキシ樹脂混合系にケイ酸ゾルを含む水系組成物を金属材料に塗布して板温度60℃以上で乾燥させる方法が開示されている。この発明はカルボキシル基とエポキシ基の架橋反応を利用したものであるが、本発明が目的としている高耐食性及び高耐溶剤性において不満足なものであった。

【0007】(4)特開昭63-99938号にはエポキシ樹脂にシリカ及びリンモリブデン酸アルミニウムの1種又は2種が配合された塩基性エポキシ樹脂皮膜が開示されている。この成分系で得られた皮膜は架橋密度が十分でないため、本発明が目的としている高耐食性及び高耐溶剤性において不満足なものであった。

【0008】(5)特開平03-17189号にはウレタン変性ポリオレフィン系樹脂にフッ素系樹脂粒子及びシリカ粒子を配合した樹脂皮膜が開示されている。これは架橋剤を使用していないため、本発明が目的としている高耐食性において不満足なものであった。

【0009】(6)特開平04-28878号にはシリカを含有したクロメート皮膜の上にアクリル樹脂、ポリエチレン樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂等を塗布する方法が開示されている。しかし、この様にして得られた皮膜では、本発明が目的とする高耐食性において不満足なものであった。

【0010】一般に表面処理鋼板の耐食性は有機樹脂皮膜の耐水性や密着性に大きく依存するので、樹脂皮膜の

耐水性を向上させるためには樹脂中の疎水性部分の含有率を増やすか、または架橋剤を用い親水性部分の含有率を極力減らす必要がある。しかし、疎水性部分の含有率を増やすと、この樹脂系を、水系化（溶解、又は分散）する段階で樹脂がゲル化してしまい使用不可となる。一方、架橋剤を用いる場合には、十分な架橋を行うためには長い時間と高い反応温度が必要であるが、多くの場合、表面処理鋼板用塗料の焼付け時間は30秒以下であるため、樹脂本来が持っている性能を十分に発現させることが困難である。

【0011】また、上記樹脂皮膜による被覆の後、溶剤塗装が行われる場合には、この樹脂皮膜は耐溶剤性を有することが必要となる。一般に、耐溶剤性に関しても有機樹脂皮膜の密着性や架橋密度が大きく影響を及ぼす。一般に樹脂の耐溶剤性を向上させるために、樹脂構造中に化学結合により三次元的な網目構造を形成させている。しかし、従来の表面処理鋼板用塗料の場合、十分な架橋が行われていないことが多いため、得られた有機樹脂皮膜の耐溶剤性が低いのが一般である。従って、現状では耐食性、および耐溶剤性が、ともに良好な水系塗料組成物は見い出されていないのである。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】前記従来の技術の説明から明らかなように、従来技術においては、30秒以下の短い焼付け時間内に優れた耐食性と耐溶剤性の両方を同時に満足する樹脂皮膜を形成し得る水系塗料組成物は得られていない。また、塗料塗布作業環境改善のため、溶剤ベースの処理剤を水系化したいという要望が非常に高い。本発明は、従来技術の上記問題点を解決し、優れた耐食性と耐溶剤性を有する樹脂皮膜を金属材料上に形成することができる水系塗料組成物を提供しようとするものである。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、耐食性と耐溶剤性の双方の性能を同時に満足する樹脂皮膜を金属材料上に形成することができる水系塗料組成物について、鋭意研究を重ねた結果、主として樹脂重合体分子の骨格構造を特定することにより上記問題点が解決できることを見い出して本発明を完成するに至った。

【0014】すなわち、本発明の耐食性及び耐溶剤性に優れた水系組成物は、(a) 水溶性又は水分散性のウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、およびアクリル樹脂から選ばれた少なくとも1種以上からなる樹脂成分と、(b) 少なくとも1種の樹脂成分用硬化剤からなる硬化剤成分と、および(c) シリカからなる無機成分と、を含み、前記樹脂成分(a)の各樹脂の分子が、(i) 1000以上の分子量を有する主骨格鎖と、(ii) この主骨格鎖に結合し、かつ200~5000の分子量を有する1個以上の側鎖と、からなり、前記主骨格鎖の分子量 $[M_{r1}]$ の、前記側鎖の分子量の合計値

$[M_{r11}]$ に対する比 $[M_{r1}] / [M_{r11}]$ が5以下であり、前記樹脂成分(a)および前記硬化剤成分(b)の合計固形分重量 $[a+b]$ の、前記成分(a)、(b)および(c)の合計固形分重量 $[a+b+c]$ に対する含有率 $[a+b] / [a+b+c]$ が50~97%であり、前記無機成分(c)の固形分重量 $[c]$ の、前記成分(a)、(b)および(c)の合計固形分重量 $[a+b+c]$ に対する含有率 $[c] / [a+b+c]$ が3~50%である、ことを特徴とするものである。

10 【0015】本発明の前記水系塗料組成物において、前記樹脂成分(a)の各樹脂分子の側鎖のそれぞれが、ビスフェノール化合物、ポリエステル化合物、アクリル化合物、およびイソシアネート化合物から選ばれた1種と、前記主骨格鎖形成化合物との結合反応により形成された残基であることが好ましい。

【0016】また、本発明の水系塗料組成物において、前記硬化剤成分(b)が水分散性、又は水溶性の多官能性のエポキシ樹脂およびイソシアネート化合物から選ばれた少なくとも1種を含むことが好ましい。

20 【0017】さらに、本発明の水系塗料組成物において、前記無機成分(c)中のシリカが、3~30nm(ナノメートル)の平均粒径を有する微粉末であることが好ましい。

【0018】さらに、本発明の水系塗料組成物において、前記成分(a)、(b)および(c)に加えて、さらに、0又は30以下のケン化価を有する1種以上のポリオレフィンワックスを含む潤滑剤成分(d)を含み、前記潤滑剤成分(d)の固形分重量 $[d]$ の、前記成分(a)、(b)および(c)の合計固形分重量 $[a+b+c]$ に対する含有率が、1~30%であることが好ましい。

【0019】

【作用】下記に本発明の構成を詳細に説明する。本発明の水系塗料組成物の第一の特徴は、樹脂成分の樹脂分子が主骨格鎖と、それに結合している1個以上の側鎖とからなる骨格構造を有することであり、このような特定の骨格構造を有する樹脂が一定重量比で配合されていることにある。本発明に樹脂成分として使用され得る樹脂は、その耐食性、耐溶剤性、耐薬品性、及び密着性などにおいてすぐれ、かつバランスの取れた樹脂から成分を選択される必要がある。これらの性能を満足するためには、本発明の特定樹脂成分を、他の成分に組み合わせて使用することが必要なのである。

【0020】高耐食性と高耐溶剤性を有する塗膜を形成するためには、塗膜が均一に形成されかつ密着性に優れていることが前提条件であり、かつこの塗膜中に十分な網目構造が形成されていることが重要である。このためには、特定化学構造の樹脂成分と硬化剤成分とを併用する必要がある。ベースとなる樹脂分子は、(i) 1000以上の分子量 $[M_{r1}]$ を有する主骨格鎖と、(ii) こ

5

の主骨格鎖に結合し、かつ200～5,000の分子量を有する1個以上の側鎖を有し、かつ主骨格鎖の分子量 $[M_{r1}]$ の、側鎖の分子量の合計値 $[M_{r11}]$ に対する比 $[M_{r1}] / [M_{r11}]$ が5以下であることが必要であり、好ましくは5～0.1、より好ましくは5～1である。すなわち、本発明に用いられる樹脂成分は、上記分子骨格要件を満たす水溶性又は水分散性のウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、及びアクリル樹脂から選ばれた1種以上からなるものである。分子構造が上記条件を満たすものであれば、公知の樹脂を広く使用することができる。このような樹脂成分を用いて形成された塗膜は十分な網目構造を形成し易く、かつ塗膜量が0.3～6g/m²程度の薄膜の場合にも、均一な物性が得られるのである。

【0021】本発明において、主骨格鎖とは、樹脂分子が分子内架橋をしても三次元の網目構造を形成しない場合には、最も大きい分子量を有する直鎖状主構造部分であり、また樹脂が分子内架橋により三次元の網目構造を形成する場合には、環状鎖を含む主構造部分を言う。また、側鎖とは主骨格鎖に結合し、これから枝分かれして伸び出ている分枝鎖状構造部分を言う。

【0022】本発明の水系塗料組成物に含まれる樹脂成分の樹脂分子の主骨格鎖の分子量は1,000以上であり、3,000～200,000であることが好ましい。この分子量が1,000未満であると、この樹脂分子の架橋効率が不十分になるため、得られる塗膜の耐溶剤性が不十分になる。側鎖の分子量は、200～5000の範囲内にあり、200～2,000であることが好ましい。側鎖分子量が200未満では、樹脂成分の架橋の際に架橋密度が過度に高くなり、硬化時に生ずる収縮によって内部ひずみが大きくなる為、得られる塗料皮膜にクラックが発生し易くなりその耐食性が不満足になる。また、側鎖分子量が5000を超える場合は、樹脂成分の架橋密度が過度に低くなる為、得られる塗膜の耐溶剤性が不十分になる。主骨格鎖の分子量 $[M_{r1}]$ と全側鎖の合計分子量 $[M_{r11}]$ との比 $[M_{r1}] / [M_{r11}]$ は5以下であり、5～0.1であることが好ましい。この比 $[M_{r1}] / [M_{r11}]$ が5を超える場合は、樹脂成分の架橋密度が低くなる為、得られる塗膜の耐食性が不十分になる。

【0023】本発明において、上記のように特定された樹脂を使用することにより、優れた耐食性と耐溶剤性を有する塗膜を金属材料上に形成することができる。このような特定樹脂の側鎖の各々はエポキシ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、およびイソシアネート基から選ばれた少なくとも1種を有することが好ましい。このような側鎖はビスフェノール型化合物、ポリエステル化合物、ポリアクリル化合物及びイソシアネート化合物から選ばれる1種を、主骨格鎖形成化合物と結合反応させて形成される残基であることが好ましい。このような樹脂

6

を使用することにより、より優れた耐食性と耐溶剤性を有する塗膜を得ることができる。この原因としては、側鎖中のエポキシ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基又はイソシアネート基による架橋反応により、網目構造を有する樹脂皮膜が得られ易いためである。側鎖が反応性の官能基（エポキシ基、イソシアネート基等）を有していない場合は、架橋密度が不足する為、得られる塗膜の耐溶剤性のレベルが低くなる。

【0024】本発明の水系塗料組成物に使用される樹脂は、加熱により自己架橋することができるが、しかし加熱だけでは架橋度が十分でないため得られる塗膜の耐食性及び耐溶剤性が不十分になり易い。このため、本発明では塗料組成物中に硬化剤成分を配合しているのである。硬化剤としては、エポキシ化合物、アミン類、多価アルコール、多塩基酸、イソシアネート化合物等がある。しかし、より優れた耐食性と耐溶剤性を有する塗膜を得るためには、硬化剤として、水分散型又は水系のエポキシ樹脂及びイソシアネート化合物から選ばれた1種以上を用いることが好ましい。その他の硬化剤として、アミン類、多価アルコール、および多塩基酸等が知られているが、これらは親水性の強い官能基（アミノ基、水酸基、カルボキシル基等）を有している為、得られる塗膜の耐水性が不十分である。硬化剤としてエポキシ樹脂を用いると、得られる塗膜の耐薬品性と接着性が優れており、またその末端のエポキシ基が反応性に富んでいるため架橋反応が容易となる。また、架橋剤として用いられるイソシアネート化合物は、末端のイソシアネート基が反応することにより樹脂分子中の架橋密度が増大し、この結果、得られる塗膜の引っ張り強度、耐溶剤性、及び耐熱性などが向上するものと考えられる。

【0025】硬化剤成分の配合量は、樹脂成分の官能基（アミノ基、カルボキシル基、水酸基等）と硬化剤の官能基の当量の比が1/10～1/1であり、かつ全固形分重量に対する硬化剤成分の固形分重量の割合が2～30%であることが好ましい。前記官能基当量の比が1/10未満のとき、又は硬化剤成分固形分の全固形分重量に対する割合が2%未満の場合には、硬化剤成分の配合効果が不十分であり、官能基当量の比が1/1を超え、又は、硬化剤成分固形分の全固形分重量に対する割合が30%を超える場合は、本発明の塗料組成物における特定樹脂成分の特性を十分に発揮することができず、また、樹脂成分の一部および未反応の硬化剤が塗膜中に残存して可塑剤的役割をする為、得られる塗膜の耐食性及び耐溶剤性が不十分になる。硬化剤と反応するベース樹脂の官能基は、主骨格鎖および側鎖のどちらに存在してもよいが、少なくとも側鎖に反応性官能基を有することが好ましく、このようにすると、得られる塗膜の耐食性及び耐溶剤性が向上する。

【0026】水系塗料組成物の全固形分重量 $[a + b + c]$ に対する成分(a)と成分(b)との合計固形分重

量〔a+b〕の割合は、50～97％に規定される。これが50％未満では、目的とする高耐食性と高耐溶剤性を有する塗膜が得られない。また、それが97％を超える場合も、目的とする高耐食性を有する塗膜が得られない。

【0027】本発明は塗膜の耐食性の向上のためシリカ（ SiO_2 ）からなる無機成分を全固形分重量〔a+b+c〕に対して3～50％配合している。全固形分重量〔a+b+c〕に対するシリカの固形分重量〔c〕が3％未満では得られる塗膜の耐食性の向上効果が小さく、また、それが50％を超える量では、塗膜に対する樹脂成分のバインダー効果が小さくなり得られる塗膜の耐食性が低下する。また、シリカの粒径については、3～30nmであることが好ましい。平均粒径が3nm未満であるか、又は30nmを超える場合、本発明が目的とする高耐食性を有する塗膜を得ることができないことがある。シリカの種類としては、液相コロイダルシリカ及び気相シリカなどを用い得るが、本発明ではシリカの種類について特に限定はない。

【0028】更に、本発明の水系塗料組成物は、さらに潤滑添加物を含有することにより、この水系塗料組成物により塗装された金属材料、例えば表面処理鋼材は、プレス油等を使用せずに成形加工ができ、脱脂工程及び塗装下地処理が不要となる。このような潤滑添加剤としては、黒鉛や二硫化モリブデンなどの無機固体潤滑剤、又は天然ワックス、合成ワックスなど有機潤滑剤が挙げられる。本発明者らが検討した結果、ケン化価が0又は30以下で、好ましくは分岐鎖構造を有しているポリオレフィンワックスを、水系塗料組成物の全固形分重量〔a+b+c〕に対して1～30重量％含有させることが好ましいことが判明した。そのケン化価が30を超える場合は、得られるワックスの極性が過大になり、樹脂成分に相溶し易くなるため、成膜時に樹脂表面に集中的に分布することが難しくなるため、高度な加工性能レベルが必要である場合には適切とは言えない。より好ましい潤滑剤は、樹脂成分との相溶性がより低く、エステル結合を持たず、かつケン化価が0のワックスである。ポリオレフィンワックスの配合量〔d〕／〔a+b+c〕が、1重量％未満では、塗装された金属材料に対する成型加工性向上効果が小さく、また、それが30重量％を超える量では、塗装された金属材料の成型加工時に、プレス装置やその周辺にワックスが飛散するため、作業環境上好ましくなく、また得られる金属材料の耐食性も低下する。ワックスの平均粒径は、0.1～7.0μmであることが好ましい。この平均粒径が0.1μm未満の場合は、得られる塗膜の加工性が不十分になることがある。またそれが7.0μmを超える場合は、固体化したワックスの分布が不均一となることがあるため好ましくない。ワックス粒子の形状としては、真球状のものが高度の加工性を得るためにはより好ましい。

【0029】本発明の塗料組成物は、被塗面に均一な皮膜を得るための濡れ性向上剤と呼ばれる界面活性剤や、増粘剤、溶接性向上のための導電性物質、及び意匠性向上のための着色顔料等を含有することもできる。

【0030】本発明の水系塗料組成物を塗布する素材としては、冷延鋼板、亜鉛めっき鋼板又はアルミ系の板が挙げられる。また、これら金属材料には、その耐食性を向上させるために下地処理を行うことが有効である。この下地処理は公知のクロメート処理又はリン酸塩処理が適切である。これらの下地皮膜の上に本発明の水系塗料組成物を塗布して、乾燥塗布重量が0.3～6g/m²の皮膜を形成させ、耐食性、耐溶剤性などの性能にすぐれた塗膜を形成することが好ましい。塗料の塗布方法としては、ロールコーター法、浸漬法、静電塗布法などがあるが、本発明ではこれらについて特に限定はない。

【0031】下記に本発明の実施例を比較例と共に挙げ、本発明を具体的に説明する。

実施例1～20および比較例1～13

実施例1～20および比較例1～13の各々において、下記の操作を行って、金属材料に塗装を施した。

【0032】1. 試験片の作製

(1-1) 試験材料

下記に示した市販の素材を試験材料として使用した。

(イ) 両面電気亜鉛めっき鋼板（EG）：板厚＝0.8mm

（目付量は20/20（g/m²））

(ロ) アルミニウム板（A1）：5052材、板厚＝1.0mm

(ハ) 冷延鋼板（SPCC）：SPCC材、板厚＝0.8mm

【0033】(1-2) 脱脂処理

試験材料をシリケート系アルカリ脱脂剤のファインクリーナー4336（商標、日本パーカライジング（株）製）で脱脂処理した。（濃度＝20g/リットル、温度＝60℃、2分スプレー）

(1-3-1) 下地クロメート処理

EG材のクロメート皮膜形成は、ジंकロム3367（商標、日本パーカライジング（株）製）、A1板のクロメート皮膜形成は、アルクロム712（商標、日本パーカライジング（株）製）でスプレー処理（浴温度＝50℃、時間＝5秒）を行い、水洗後220℃の雰囲気温度（板到達温度＝100℃）で10秒間乾燥した。クロム付着量は50mg/m²であった。

【0034】(1-3-2) 下地リン酸亜鉛処理

リン酸亜鉛皮膜形成は、バルボンドL3020（商標、日本パーカライジング（株）製）で浸漬処理（浴温度＝45℃、時間＝2分）を行い、水洗後風乾した。皮膜重量は1.9g/m²であった。

(1-4) 水系塗料組成物の塗布

50 表1、表2、表3、および表4に示す成分を、表5に示

されている組成で含む水系塗料組成物を上記処理を施された試験材料に、バーコーターで塗布し、220℃の雰囲気温度（板到達温度＝140℃）で30秒間乾燥して塗装した。（塗膜付量＝1.0g/m²）

【0035】2. 塗装性能試験

（2-1）耐食性

供試塗装板にJIS-Z2371による塩水噴霧試験を400時間行い、白錆発生状況を観察した。

〔評価基準〕 ◎＝錆発生が全面積の3%未満

○＝錆発生が全面積の3%以上10%未満

△＝錆発生が全面積の10%以上30%未満

×＝錆発生が全面積の30%以上

【0036】（2-2）耐アルカリ性

供試塗装板をシリケート系アルカリ脱脂液（商標：パルクリーン364S、日本パーカライジング（株）製、濃度＝20g/リットル、温度＝60℃）に5分間浸漬した後、前記耐食性の評価を行った。

〔評価基準〕 ◎＝錆発生が全面積の3%未満

○＝錆発生が全面積の3%以上10%未満

△＝錆発生が全面積の10%以上で性能劣化なし

×＝錆発生が全面積の10%以上で性能劣化あり

【0037】（2-3）耐溶剤性

ガーゼにメチルエチルケトン（MEK）を染み込ませ、供試塗装板の有機樹脂皮膜の表面に往復20回のラビング試験を施し、有機樹脂皮膜の表面を観察する。

〔評価基準〕 ◎＝外観変化なし

10

*○＝わずかに皮膜損傷が認められる

△＝素地がわずかに見える

×＝皮膜が全部剥離

【0038】（2-4）加工性

供試塗装板から直径115mmのブランク板を採取し、これに、ポンチ径＝50mmφ、しわ押え圧1Ton、深絞り速度30m/分の条件で高速円筒深絞り試験を実施した。尚、試験には必要に応じてプレス油（日本工作製、#640）を2g/m²塗油した。この時の絞り比は2.30であった。

〔評価基準〕 ◎＝塗油無し、絞り比＝2.40まで絞り抜け

○＝塗油無し、絞り比＝2.30まで絞り抜け

△＝塗油有り、絞り比＝2.30まで絞り抜け

×＝塗油有り、絞り比＝2.30絞り抜けず

【0039】3. 試験結果

表1に水系塗料組成物の樹脂成分樹脂分子構造を、表2に水系塗料組成物の硬化剤の種類を、表3に水系塗料組成物のシリカの種類を、表4に水系塗料組成物のワックスの種類を示した。また、表5に、水系塗料組成物の組成を示した。さらに、表6に、実施例1～2および比較例1～13の試験材料、下地皮膜、塗料組成物、および塗装板の試験結果を示す。

【0040】

〔表1〕

*

樹脂成分（a）の樹脂構造

項目 樹脂成分記号	樹脂の主骨格の種類	主骨格 鎖の 分子量	側鎖の 平均 分子量	側鎖 の数	側鎖の主構造	主骨格分子量/ （側鎖の合計分子量） （*）1	区分
A	ポリエステルウレタン	10000	300	10	ビスフェノールA	3.3	本 発 明 実 施 例
B	ポリエステルウレタン	6000	300	10	脂肪族イソシアネート	2.0	
C	ポリエーテルウレタン	40000	5000	2	エチレンアクリル酸	4.0	
D	ビスフェノールA型エポキシ	1500	300	8	ビスフェノールA	0.8	
E	ノボラック型エポキシ	5000	1000	5	アクリル酸メタクリル酸	1.0	
F	縮合系ポリエステル	10000	500	10	脂肪族イソシアネート	2.0	
G	ラクトン系ポリエステル	100000	5000	5	ラクトン系ポリエステル	4.0	
H	アクリル酸メタクリル酸	10000	500	10	ビスフェノールF	2.0	
I	エチレンアクリル酸	100000	1000	20	脂肪族イソシアネート	5.0	
J	ポリカーボネートウレタン	10000	200	9	ポリエチレングリコール	5.5	
K	アクリル酸型エポキシ	3000	0	0	なし	—	
L	縮合系ポリエステル	5000	100	25	縮合系ポリエステル	2.0	
M	エチレンアクリル酸	200000	10000	2	エチレンアクリル酸	10.0	

〔註〕 *1…側鎖の合計分子量＝（側鎖の平均分子量）×（側鎖の数）

【0041】

〔表2〕

硬化剤成分（b）

記号	硬化剤
a	水分散型エポキシ
b	水分散型ブロックイソシアネート
c	水溶性ポリアミド樹脂
d	水溶性メラミン

50 【0042】

【表3】

シリカ成分(c)

記号	シリカ	
	タイプ	平均粒径(nm)
イ	液相コロイド	20
ロ	液相コロイド	5
ハ	気相	12
ニ	液相コロイド	40

*【0043】

【表4】

潤滑剤成分(d)

記号	種類	備考
d1	ポリエチレンワックス	ケン化価0
d2	ポリエチレンワックス	ケン化価40

【0044】

10 【表5】

*

水系塗料組成物の組成

記号	水系塗料組成物の固形分組成 *2				区分
	ベース樹脂の種類	硬化剤	シリカ	ワックス	
1	A(70)	a(10)	イ(20)	—	本 発 明 の 実 施 例
2	B(60)	a(10)	イ(30)	—	
3	C(70)	b(10)	イ(20)	—	
4	D(60)	b(15)	イ(25)	—	
5	B(40)	a(20)	イ(40)	—	
6	F(60)	a(10)	イ(30)	—	
7	G(50)	b(15)	イ(35)	—	
8	H(80)	b(5)	イ(15)	—	
9	I(80)	a(10)	イ(10)	—	
10	A(70)	b(10)	イ(20)	—	
11	D(60)	a(10)	ロ(30)	—	
12	F(60)	c(10)	ハ(30)	—	
13	H(50)	a(20)	イ(15)	d1(15)	
14	H(50)	a(20)	イ(15)	d2(15)	
15	A(70)	d(10)	ニ(20)	—	
16	A(30)+H(30)	a(10)	イ(30)	—	
17	A(20)+D(20)+G(20)	a(10)	イ(30)	—	比 較 例
18	J(60)	a(10)	イ(30)	—	
19	K(55)	a(15)	イ(30)	—	
20	L(60)	a(15)	イ(25)	—	
21	M(70)	a(10)	イ(20)	—	
22	B(35)	c(10)	イ(55)	—	
23	G(85)	d(15)	—	—	
24	I(70)	—	イ(30)	—	
25	D(13)	a(85)	ニ(2)	—	
26	C(85)	a(13)	イ(2)	—	
27	F(35)	a(5)	イ(60)	—	
28	A(30)+H(30)	a(10)	イ(2)	d2(28)	

(註) *2…()内の数値は水系塗料組成物の全固形分に対する配合成分の固形分重量%

【0045】

【表6】

塗装された金属材料の構成および性能

	基材		下地皮膜		塗料組成物		塗装板性能			
	種類	種	類	付着量 (g/m ²)	種類	付着量 (g/m ²)	耐食性	耐アル カリ性	耐 溶剤性	加工性
実施例	1	EG	クロメート	0.05	1	1.0	◎	◎	◎	△
	2	"	"	"	2	"	◎	◎	◎	△
	3	"	"	"	3	"	◎	◎	◎	△
	4	"	"	"	4	"	◎	◎	○	△
	5	"	"	"	5	"	◎	◎	◎	△
	6	"	"	"	6	"	◎	◎	◎	△
	7	"	"	"	7	"	◎	◎	◎	△
	8	"	"	"	8	"	◎	◎	◎	△
	9	"	"	"	9	"	◎	◎	◎	△
	10	"	"	"	10	"	◎	◎	◎	△
	11	"	"	"	11	"	◎	◎	◎	△
	12	"	"	"	12	"	◎	○	◎	△
	13	"	"	"	13	"	◎	◎	◎	◎
	14	"	"	"	14	"	◎	◎	◎	○
	15	"	"	"	15	"	◎	○	○	△
	16	"	"	"	16	"	◎	◎	◎	△
	17	"	"	"	17	"	◎	◎	◎	△
	18	"	リン酸塩	1.90	1	"	◎	◎	◎	△
	19	Al	クロメート	0.05	1	"	◎	◎	◎	×
	20	SPCC	リン酸塩	1.90	1	"	◎	◎	◎	△
比較例	1	EG	クロメート	0.05	18	"	△	△	△	△
	2	"	"	"	19	"	△	△	△	△
	3	"	"	"	20	"	△	△	△	△
	4	"	"	"	21	"	△	△	△	△
	5	"	"	"	22	"	△	×	△	△
	6	"	"	"	23	"	×	×	×	△
	7	"	"	"	24	"	×	×	×	△
	8	"	"	"	25	"	△	△	△	△
	9	"	"	"	26	"	△	×	△	△
	10	"	"	"	27	"	△	×	×	△
	11	"	"	"	28	"	△	△	△	○
	12	Al	"	"	18	"	△	△	△	×
	13	SPCC	リン酸塩	1.90	18	"	△	△	△	△

【0046】表6において、実施例1～20は亜鉛系めっき鋼板、アルミニウム板、及び冷延鋼板にクロメートまたはリン酸塩皮膜を形成させた後、本発明の水系塗料組成物を塗布後乾燥して皮膜を形成させたものであり、得られた塗装板は、耐食性、耐アルカリ性、耐溶剤性の各性能においていずれも良好なものであった。また、潤滑剤を添加することにより良好な加工性も得られることが確認された。一方、本発明とは異なる表5のNo. 18

～28の水系塗料組成物を用いた比較例1～13では、得られた塗装板は、耐食性、耐アルカリ性、耐溶剤性において、ともに不満足なものであった。

【0047】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の水系塗料組成物を亜鉛めっき鋼板等の金属材料表面に塗布することにより、優れた耐食性、耐アルカリ性、耐溶剤性を有する塗装金属材料が得られる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

C 0 9 D 5/00

5/08

133/04

163/00

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

PPU

PPX

PPY

PQA

PQE

PQH

PGB

PHZ

PJP

(9)

特開平7-242833

167/02

PKX

175/00

PHW

C 2 3 C 22/05

// B 3 2 B 15/08

G